

明 細 書

機能性分子素子

技術分野

[0001] 本発明は、電界の作用下で機能を発現する新規な機能性分子素子に関する。

本出願は、日本国において2004年2月10日に出願された日本特許出願番号2004-033055を基礎として優先権を主張するものであり、この出願は参照することにより、本出願に援用される。

背景技術

[0002] 従来、ナノテクノロジーは、大きさが1億分の1メートル($10^{-8}\text{m}=10\text{nm}$)程度の微細構造を観察、作製、利用する技術である。

1980年代後半に、走査型トンネル顕微鏡と称される超高精度の顕微鏡が発明され、原子1個、分子1個を見ることができるようになった。走査型トンネル顕微鏡を用いれば、原子や分子を観察できるばかりでなく、1個ずつ操作することができる。

例えば、結晶の表面に原子を並べて文字を書いた例等が報告されている。しかし、原子や分子を操作できると言っても、莫大な個数の原子や分子を1個ずつ操作して、新材料やデバイスを組み立てるのは実際的ではない。

原子や分子やその集団を操作して、ナノメートルサイズの構造体を形成するには、それを可能にする新しい超精密加工技術が必要である。そのようなナノメートル精度の微細加工技術として、大きく分けて2つの方式が知られている。

1つは、従来から様々な半導体デバイスの製造に用いられてきた方法で、例えば大きなシリコンウエハを限界まで小さく精密に削り込んでいき、集積回路を作り込むような、所謂トップダウン型の方法である。他の1つは、極微の単位である原子や分子を部品として、小さな部品を組み上げて目的のナノ構造体を作製する、所謂ボトムアップ型の方法である。

トップダウン方式によって、どのくらい小さな構造体を作製できるかという限界に関しては、インテル社の共同創設者であるゴードン・ムーアが1965年に提示した有名なムーアの法則がある。これは、「トランジスタの集積度は18か月で2倍になる。」という

内容である。1965年以後、半導体業界は、30年以上にわたって、ムーアの法則どおりにトランジスタの集積度を高めてきた。

米半導体工業会(SIA)から発表されている今後15年間の半導体産業のロードマップITRS(International Technology Roadmap for Semiconductor)は、ムーアの法則は引き続き有効であるという見解を示している。

ITRSは、2005年までの短期ロードマップと、2014年までの長期ロードマップからなる。短期ロードマップは、2005年に半導体チップのプロセスルールは100nmに、マイクロプロセッサのゲート長は65nmになるとしている。長期ロードマップは、2014年のゲート長は20～22nmになるとしている。

半導体チップは、微細化するほど高速化し、同時に電力消費を抑えられる。更に、1枚のウエハから取れる製品数も多くなり、生産コストも下げられる。マイクロプロセッサのメーカーが、新製品のプロセスルールとトランジスタ集積度を競うのもそのためである。

1999年11月、米国の研究グループが微細化技術の画期的な研究成果を明らかにした。それは、米国カリフォルニア大学バークレー校でコンピュータサイエンスを担当するチェンミン・フー教授らのグループによって開発された、FinFETと名づけられたFET(電界効果トランジスタ)上のゲートの設計方法である。この方法は、従来に比べ400倍の個数のトランジスタを半導体チップの上に形成することを可能にする。

ゲートは、FETのチャネルにおける電子の流れを制御する電極で、現在の一般的な設計では半導体の表面に平行に置かれ、チャネルを片側から制御する構造となっている。この構造では、ゲートが一定以上の長さがないと電子の流れを遮断することができないので、そのためのゲート長がトランジスタの微細化を制限する1つの要因になると考えられていた。

これに対し、FinFETは、ゲートをチャネルの両側にまたがるフォーク型にして効果的にチャネルを制御する。FinFETの構造では、従来の構造に比べ、ゲート長とトランジスタを更に小さくすることが可能となる。

同研究グループが製造したプロトタイプのFETのゲート長は、18nmで、現在の一般的なゲート長の10分の1であり、これは、ITRSの長期ロードマップで示された201

4年のサイズに匹敵する。更にこの半分のゲート長も可能だと言われている。フーらは、広く半導体業界で採用されていくことを期待して特許をとらないとしているため、FinFETが製造技術の主流になっていく可能性もある。

しかしながら、「ムーアの法則」も、いずれは自然法則に基づく限界にぶつかるとも指摘されている。

例えば、現在主流になっている半導体技術では、シリコンウエハ上にリソグラフィ技術で回路パターンを焼き付けて、半導体チップを製造する。より微細化するためには、解像度を上げねばならず、解像度を上げるためには、より波長の短い光を利用する技術を実用化しなければならない。

また、集積度の増大によって半導体チップ当たりの発熱量が大きくなりすぎ、高温になった半導体チップが誤動作したり、熱的に破壊されてしまうおそれもある。

更に、専門家の予測によると、半導体業界がこのままチップを小さくしつづければ、設備コストやプロセスコストが膨らみ、歩留まりの悪化もあって、2015年あたりで経済的に成り立たなくなるとも考えられている。

上述のようなトップダウン方式の技術的な壁を打開する新たな技術として、個々の分子に電子部品としての機能を持たせようとする研究が注目を集めている。単一分子からなる電子デバイス(分子スイッチなど)であり、ボトムアップ方式で作製する。

金属やセラミックス、半導体についても、ボトムアップ方式でナノメートルサイズの構造体を作る研究が行われている。しかし、もともと1個1個が独立していて、形の違い、機能の違いなど、数100万種類に及ぶ多様性のある分子こそ、それを生かせば、従来とは全く異なる特徴を持つデバイス(分子デバイス)をボトムアップ方式で設計し、作製することができる。

例えば、導電性分子の幅はわずか0.5nmである。この分子の線材は、現在の集積回路技術で実現されている100nm程度の線幅に比べて、数千倍の高密度の配線を実現できる。また、例えば、1個の分子を記憶素子として使うと、DVD(Digital Versatile Disc)の1万倍以上の記録が可能となる。

分子デバイスは、従来の半導体シリコンとは異なり、化学的工場で合成する。1986年、三菱電機株式会社の肥塚裕至は、ポリチオフェン(高分子)からなる世界初の有

機トランジスタを開発した。

更に、米国ヒューレット・パッカード(HP)社とカリフォルニア大学ロサンゼルス校の研究グループは、有機電子デバイスの製造に成功し、1999年7月にScience誌に発表するとともに、米国特許第6256767号明細書、米国特許第6128214号明細書に開示されている。彼らは、有機分子であるロタキサン数百万個からなる分子膜を使ってスイッチを作り、この分子スイッチをつなぎ合わせて、基本的な論理回路であるANDゲートを作製した。

また、米ライス大学とエール大学の共同研究グループは、電界印加下での電子注入によって分子構造が変化してスイッチング動作を行う分子スイッチを作ることに成功し、1999年11月にScience誌に発表した(J.Chen, M. A. Reed, A. M. Rawlett and J. M. Tour, "Large on-off ratios and negative differential resistance in a molecular electronic device", Science, 1999, Vol. 286, 1551-1552、J. Chen, M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin and J. M. Tour, "Conductance of a molecular junction", Science, 1997, Vol. 278, 252-2)。繰り返しオン、オフできる機能は、HP社とカリフォルニア大学ロサンゼルス校のグループでは実現されていなかった機能である。大きさは通常のトランジスタの100万分の1で、小さく高性能のコンピュータを作る基礎となる。

合成に成功したJ.Tour教授(ライス大学・化学)は、分子スイッチの生産コストは、通常の半導体製造に使われる高価なクリーンルームが不要のため、従来の数千分の1にできるとしている。5〜10年以内に分子とシリコンのハイブリッド型コンピュータを作る予定だとしている。

1999年にベル研究所(ルーセントテクノロジー社)が、ペンタセン単結晶を用いて有機薄膜トランジスタを作製し、これは、無機半導体に匹敵する特性を示した。

電子部品としての機能を持つ分子デバイスの研究が盛んに行われているといっても、これまでの分子デバイスに関する研究は、ほとんどが、光、熱、プロトン、イオンなどで駆動するものであった(Ben L. Feringa, "Molecular Switches", WILEY-VCH, Weinheim, 2001)。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0003] 電界で駆動される従来の分子素子は、電界の作用を受けた分子自身の物性の変化を利用する素子、即ち、分子自体を1個の素子と考えて、その分子の電子状態を電界によって変化させる素子しかなかった。例えば、有機FETでは、チャンネル領域の有機分子に作用する電界の変化によって、有機分子中のキャリア移動が変調される。

上述のような実情に鑑み、本発明の目的は、その機能が、新しい原理に基づいて電界によって効果的に制御される機能性分子素子を提供することにある。

本発明は、電界で誘起される分子構造変化によって誘電率異方性が変化する系を用いた機能性分子素子である。

本発明は、電界で誘起される分子構造変化によって、誘電率異方性が変化する系を用いて機能性分子素子を構成するので、誘電率異方性によって、例えば導電性等の機能性分子素子としての電気的特性が得られ、かつ、それが前記電界の変化によって誘起される分子構造の変化によって変調される。

このような電界の作用機構は、電界によって機能性分子素子の誘電率を直接制御してその機能を変調しようとするものであって、従来の機能性分子素子、例えば電界効果トランジスタ等には見られなかったものである。この新しい電界の作用機構に基づけば、電気的特性を電界応答性良く制御できる機能性分子素子を構成することができる。

本発明の更に他の目的、本発明によって得られる利点は、以下において図面を参照して説明される実施に形態から一層明らかにされるであろう。

図面の簡単な説明

[0004] [図1]図1A～図1Cは本発明に係る機能性分子素子が示す3つのスイッチング動作モードを例示した概略図であって、図1Aは電界を印加しない初期状態を示し、図1Bは低い電界を印加した状態を示し、図1Cは高い電荷を印加した状態を示す。

[図2]図2は、機能性分子素子を構成するピラディエノン金属錯体の構造式を示す図である。

[図3]図3は、ピラディエノン金属錯体の化学構造のモデルとそのらせん構造を示す

模式図である。

[図4]図4Aは本発明が適用された電界効果型分子デバイスの概略断面図を示し、図4Bはくし型電極の平面図を示す。

[図5]図5は、電界効果型分子デバイスの要部を拡大して示す概略断面図である。

[図6]図6Aは電界効果型分子デバイスの電圧オン時の挙動を示す概略斜視図であり、図6Bはオフ時の挙動を示す概略斜視図である。

[図7]図7は、本発明の実施例1による電界効果型分子デバイスの電流－電圧の関係をオン、オフ時間毎に示すグラフである。

[図8]図8は、電界効果型分子デバイスの誘電率－電圧の関係を示すグラフである。

[図9]図9は、本発明の比較例1による電界効果型分子デバイスの電流－電圧の関係を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

[0005] 本発明に係る機能性分子素子は、誘電率異方性を有しかつ電界の作用下で構造変化する、例えば直鎖状の側鎖を有する望ましくは円盤状、又は円盤に近い有機分子と、金属イオンとの有機金属錯体分子を用いるのがよい。この有機分子が双極子モーメントを有していることも、誘電率異方性と同等の作用をなす。

このような側鎖を有する円盤状に近い有機分子を使用すれば、ディスコティック液晶の性質を示すため、分子が配向し、高い誘電率異方性を示すことができる。これについては、後述するS.T.Trzaska, H-F.Hsu and T.M.Swager, “Cooperative Chiralith in Columnar Liquid Crystals: Studies of Fluxional Octahedral Metallomesogens.”, J. Am. Chem. Soc., 1999, Vol. 121, 4518-4519、清水 洋, “カラムナー液晶 その多様な分子構造と分子間相互作用”, 液晶, 2002, Vol. 6, 147-159を参照することができる。

他方、この有機分子が誘電率異方性を有しかつ電界の作用下で構造又は配向変化することによって、前記電界の変化に対応して錯体形成部等のコンフォメーションが変化して、誘電率異方性、つまり電気的特性が変化する。

そして、前記側鎖を有する円盤状に近い有機金属錯体分子の液晶溶液が電界印加用の電極上で配向した状態で少なくとも対向電極間に配置され、この対向電極の少なくとも一方の電極から前記電界に対応した出力が取り出されるのがよい。

また、これらの一対の対向電極間に、前記側鎖を有する円盤状に近い有機金属錯体分子がカラム状に配列したカラム状配列構造体を形成しているのがよい。

また、側鎖を有する円盤状に近い有機金属錯体分子に作用する電界の変化によって、前記有機金属錯体分子の構造が変化し、誘電率テンソルの主軸方向と一対の対向電極の形成面とがなす角度が変化するのがよい。

この場合、電界印加用の第1の電極上に絶縁層が設けられ、この絶縁層の上に互いに接触しないように第2の電極と第3の電極とが前記対向電極として形成され、少なくともこれらの第2の電極と第3の電極との間にカラム状配列構造体が配され、このカラム状配列構造体を形成する側鎖を有する円盤状に近い有機金属錯体分子上に直接に若しくは絶縁層を介して前記電界印加用の第4の電極が設けられてよい。

また、側鎖を有する円盤状に近い有機分子がビリベルディン・ビラディエノン等のビラディエノン誘導体であり、金属イオンが亜鉛イオン、銅イオン又はニッケルイオン等であるのがよい。

このビラディエノン誘導体以外に、ビリル誘導体、フロリン誘導体、クロリン誘導体等が使用可能である。上述の金属も、他の典型元素や遷移金属が使用可能である。

また、側鎖としては、炭素原子数3〜12の直鎖状であればよく、例えば $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ 、 C_8H_{17} が挙げられる。このような炭素原子数を有する側鎖によって、有機分子が結晶化することなしに良好に配向することができ、合成も容易となる。即ち、炭素原子数が1〜2であると、有機分子が結晶化し易くなって液晶的な物性を示さなくなって配向不良を生じ、また炭素原子数が13以上になると、却って配向し難くなり、合成も困難となる。

また、溶液に使用する触媒として、例えば4-ペンチル-4'-シアノビフェニル(5CB)等のビフェニル系液晶やテトラヒドロフラン等の極性溶媒が使用可能である。この液晶溶液中のビラディエノン金属錯体等の有機分子の濃度は0.1〜80質量%とするのがよく、10〜30質量%とするのが望ましい。

なお、本発明において、上述の「機能性分子素子」とは、素子として構成されたものに限らず、この素子を組み込んでなる既述したような分子デバイスも含むものとする(以下、同様)。

次に、本発明の好ましい実施の形態を図面参照下に具体的に説明する。

実施の形態1 (機能性分子素子)

電界の印加により立体構造が変化して機能を発現する分子素子の機能の一例として、スイッチング動作が考えられる。図1A～図1Cは、金属イオン3と、側鎖5を有する円盤状に近い有機分子2とが錯体4を形成してなる機能性分子素子1を例として、機能性分子素子1に電界の印加時に金属イオン3の周辺で起こる変化をモデル化して概略図示したものである。

側鎖5を有する円盤状に近い有機金属錯体分子(機能性分子1)は、金属3との活性部位を複数有するため、生成エネルギーをほとんど等しくする構造異性体が複数存在する。図1Aのように、電界を印加しない初期状態に置いては、最も低い生成エネルギーの構造体1aをとる。

ところが、例えば、低い電界が印加されると、図1Bに示すように、誘電率異方性はその印加電界方向に揃えようとして、誘電率異方性が印加電界方向に沿った構造体1bとなるように、その生成エネルギー差と印加電界強度につり合った構造変化をする。

そして、例えば、更に高い電界が印加されると、図1Cに示すように、より生成エネルギーが高く、かつ誘電率異方性が電界印加方向により沿った構造体1cとなるように構造変化する。

このように、電界印加時に機能性分子の示すスイッチング動作のダイナミクスについては、電界強度の違いによって図1B、図1Cに示した少なくとも2種類の動作モードが考えられる。これについて更に詳細に説明する。

図1Aに示すように、電圧が印加されていない初期状態では、機能性分子素子1の側鎖5を有する円盤状に近い有機金属錯体分子1aは、なるべく閉じた円状構造をとろうとする。

この状態で、図1Bに示すように、電界を印加すると、側鎖5を有する円盤状に近い有機金属錯体分子1は誘電率異方性の方向を電界の向きに向けようとして、例えば、開いた(伸びた)円状構造1bをとろうとする。また、図1Cに示すように、更に高い電界を印加することにより、電界非印加時より生成エネルギーは高いが、誘電率異方性

の方向を更に電界印加方向に揃えるように、伸びた円状構造1cに変化する。

これをカラム全体で見れば、らせんピッチが伸縮しているかのような変化をする。

上述のように、電界の印加によって、側鎖を有する円盤状に近い有機金属錯体分子1の構造又は配向が変化し、これが金属イオン3との錯体形成部4の構造変化を生じさせ、機能性分子1の誘電率、つまり導電性を変化させる。

機能性分子1には、側鎖5を有する円盤状に近い有機分子2や錯体形成部4の構成等の違いにより、幾つかの組み合わせが考えられる。

例えば、図2には、置換基(R) (例えば $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$)からなる側鎖5を有する円盤状に近い有機分子2、例えば末端に $\text{C}=\text{O}$ 基を対向して有するビラディエノン誘導体と、金属イオン(M)、例えば Zn(II) イオンとの有機金属錯体分子1を示す。

この有機金属錯体分子1において、対向し合う末端の $\text{C}=\text{O}$ 基(カルボニル基)の存在によって分子が平面からねじれた構造を呈し、かつ複数の分子間が $\pi-\pi$ スタック構造をなしてらせんを巻くようになる。図3には、その分子構造のモデルを示すが、らせん構造はM-体又はP-体の光学異性体によって形成される。このらせん構造の分子間のピッチが上記した電界の作用で変化するのである。

この有機金属錯体1、例えばビラディエノン金属錯体は、電界無印加の通常の状態では青色を呈し、電界の印加によって緑色→薄茶色に変化し、また電界を切ると元の状態へと可逆的に戻る。なお、この変化は温度によっても生じ、電界と温度の双方をコントロールすれば、分子構造を同様に変化させることもできるものと考えられる。

実施の形態2(電界効果型分子デバイス)

ここでは、カラム状配列構造体を形成する円盤状に近い有機金属錯体分子1として、図2に用いたビラディエノン2と、金属イオン3としての亜鉛(II)イオンとの錯体を用い、図4A、図4Bに示すように、これを組み込んだ電界効果型分子デバイス21及びその作製工程を説明する。

図4Aは、電界効果型分子デバイス21の構造を示す概略断面図であり、図4Bは、それに用いられているくし型電極33及び34を示す。図4Aは、図4Bに示すA-A線で電界効果型分子デバイス21を切断した概略断面図である。

電界効果型分子デバイス21では、制御電界印加用の電極を兼ねる第1の基板31

の上に絶縁膜32が形成され、その上にビラディエノン金属錯体1の導電率を測定するためのくし型電極33及び34が形成されている。他方、第2の基板35の上には、もう一方の制御電界印加用の電極であるITO (Indium Tin Oxide) 膜36が形成され、その上にホモジニアス配向膜37 (絶縁膜) が積層されている。ビラディエノンと亜鉛 (II) イオン3とからなる有機金属錯体1の液晶溶液22は、2枚の基板31及び35の間にスペーサ (図示は省略した。) とともに挟み込まれ、周辺部が封止材38によって封止されている。

制御電界印加用の電極を兼ねる第1の基板31と、もう一方の制御電界印加用の電極であるITO膜36とは、制御電界印加用の電源41に電氣的に接続される。また、くし型電極33及び34は、導電性測定用の電源42及び電流計43に電氣的に接続される。

図5は、電界効果型分子デバイス21の構造を分子レベルで説明するための概念的な概略断面図である。図5には、ビラディエノン2と、亜鉛 (II) イオン3との錯体分子1が5単位のみ示されているが、これは、代表的に示したものであって実際には多数の同分子が含まれていることは言うまでもない (但し、液晶分子は図示省略する。)。

図5に示すように、電界オフの状態では、くし型電極、例えば金電極33、34の側面に沿って錯体分子1が図面上下方向に配向してカラム状の配列構造体44を形成し、この配向状態から電界印加により上述した構造変化を生じる。

以下、図5を参照しながら、電界効果型分子デバイス21の作製工程を説明する。

初めに、ビラディエノン金属 (亜鉛) 錯体に制御用の電界を印加するための制御電界印加用の電極31及び36と、ビラディエノンの導電性を測定するためのくし型電極33及び34とを作製する。

制御電界印加用の電極を兼ねる第1の基板31としては、例えば高濃度にドーピングされたシリコン基板を用いる。第1の基板31の表面に熱酸化により酸化シリコン膜を形成して絶縁層32とする。その絶縁層32上に、金電極等のくし型電極33及び34をスパッタリング等及びパターニングにより形成する。

一方、第2の基板35として例えばガラス基板を用い、その表面上に真空蒸着等によりITO (Indium Tin Oxide) 膜を形成して、もう1つの制御電界印加用の電極36とする

。更に、ITO膜36上に、塗布等によりポリビニルアルコール等の絶縁層37を形成する。これは、ラビング等により液晶配向膜としてよい。

次に、上述の電極31と電極36間に機能性分子素子の材料を組み込み、導電性変調の測定が可能な電界効果型分子デバイス21の主要部を作製する。

まず、ビラディエノン2の亜鉛錯体1を誘電率異方性が正の4-ペンチル-4'-シアノビフェニル(5CB)液晶40に溶解させ、この液晶溶液22を絶縁層32上に塗布する。

このビラディエノンの4-ペンチル-4'-シアノビフェニル(5CB)液晶溶液22に、第2の基板35上に形成した絶縁膜37が密着するように、第1の基板31と第2の基板35とを貼り合わせる。

最後に、貼り合わせた2枚の基板31及び35の周辺部をエポキシ樹脂等の封止材38によって封止して、電界効果型分子デバイス21を完成する。

このようにして作製された電界効果型分子デバイス21の制御電界印加用の電極31及び36間に加える電圧をオン、オフして、くし型電極33と34との間のビラディエノン金属錯体2の導電率を測定(トランジスタ特性の測定の相当)する。図6Aには電界オフ時、図6Bには電界オン時の分子の挙動(構造変化)を模式的に示す。

この結果、例えば後述の図7に示すように、電界オフ時には、低い抵抗値を示すが、非常に低い電圧の印加でも、抵抗が1ケタ以上増大し、更に電圧を高めると抵抗が増大する変調作用が観測される。つまり、構造の安定状態は少なくとも3種類、即ち、ゲート電圧0V、 $40\ \mu\text{V}/\mu\text{m}$ 、 $2\text{mV}/\mu\text{m}$ の3段階が存在することになり、この多値メモリ性を応用することができる。特に、低電圧であっても多値メモリを実現できることは極めて有利である。

このように、ビラディエノン金属錯体を駆動するための電界強度は、非常に低く、例えば、4-ペンチル-4'-シアノビフェニル液晶がスイッチングする電界強度と比べて、2桁ほど低い値である。したがって、上記の抵抗変調作用は、4-ペンチル-4'-シアノビフェニル液晶分子のスイッチングによるものではないことは言うまでもない。

また、制御電界印加用の電極31及び36に加える電圧をオフしておき、くし型電極33と34との間で測定電圧を変化させ、くし型電極33と34との間のビラディエノン金属錯体の導電率を測定(ダイオード特性の測定に相当)すると、測定バイアス電圧値に

よらず、一定の抵抗値を示す。つまり、全くダイオード特性を示さない。

上述したように制御電界(ゲート電圧)の印加によって導電率が変化するというトランジスタ特性を示すが、ダイオード特性を示さないということは、このピラディエノン金属錯体が、非常に配向状態が優れており、高いオーダーパラメータを持つことを示していることに他ならない。

使用したピラディエノン分子群は液晶性を有しているが、スイッチング自体に液晶性(単一分子では液晶性を発現することはない。)は必要ないことから、分子レベルでの素子としても活用できることは勿論である。

なお、本実施例による分子素子は、スイッチ、トランジスタ、メモリ、ロジック回路、ディスプレイなど、種々の電子デバイス分野に応用が可能である。

以上に述べた本発明によれば、電界印加により、カラム状配列構造体を形成する円盤状に近い有機金属錯体分子1を電界方向に対して構造変化させ、錯体分子の構造を変調し、その結果として、誘電率異方性を制御する、という新規な機能性分子素子を提供することができる。

換言すれば、従来提案されてきたように、シリコン系の半導体を模倣して、分子自体をn型又はp型半導体と考えてその分子の電子状態を変化させることにより導電性の変化を引き起こすものとは異なり、全く新しい視点から分子素子を実現するものである。

本発明に基づく機能性分子素子は、上述したことから、通常のサイズの素子からナノメートルサイズの素子まで同じ材料分子を用いて構築できることや、非常に多種類の材料分子の中から目的に適したものを選択できる、という利点があることに加えて、次の諸点について利点を有している。

1. 低消費電力である。

動作の単位が分子1個、電子1個であるので、基本的に低消費電力で動作し、上記において使用したピラディエノンでは、室温のエネルギーと比較して一桁上回る程度の超低消費電力である。発熱量が少ないので、高集積化しても、発熱による問題が起こりにくい。

2. 駆動周波数を選ばない。

最近の液晶の高速応答性の改善に見られるように、材料や構造を工夫することにより、従来の無機半導体結晶以上の高速応答性も期待できる。

3. 低公害性である。

通常の有機化合物の合成では、無機半導体の製造プロセスで使われるような、人体や環境に有害な試薬等をほとんど必要としない。

次に、本発明の具体的な実施例について更に詳細に説明する。

実施例1

図5に示した電界効果型分子デバイス21を作成した。まず、図2に示した $M = \text{Zn}$ 、 $R = -\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ を有するビラディエノン金属錯体1に制御用の電界を印加するための制御電界印加用の電極31及び36と、導電率を測定するための導電率測定用の電極33及び34を形成した。

第1の基板(制御電界印加用の電極)31としては、高濃度にドーピングされたシリコン基板を用いた。第1の基板31の表面に、加熱処理を施して酸化シリコン薄膜を形成して絶縁層32とした。その絶縁層32上に、ビラディエノン金属錯体1の導電率測定用の電極として金からなるくし型電極33及び34をスパッタリング及びパターニングにより形成した。

次に、第2の基板(ガラス基板)35上にもう1つの制御電界印加用の電極としてITO透明電極36を真空蒸着によって形成した後、ITO透明電極36上に絶縁層37を形成した。この材料として、ポリビニルアルコールを選択し、ポリビニルアルコールの10質量%水溶液を調製して、ITO36上にスピコート法で塗布し、110℃で30分間加熱処理した後、真空中で72時間乾燥させた。

そして、第1の基板31と第2の基板35とをスペーサを介して貼り合わせ、両基板のギャップを5 μm とした。

次に、ビラディエノン2の亜鉛錯体1 10質量%と、4-ペンチル-4'-シアノビフェニル(5CB) 40-90質量%とからなる液晶溶液22を、第1の基板31と第2の基板35との間に毛細管現象を利用して注入した。

最後に、貼り合わせた2枚の基板31及び35の周辺部をエポキシ樹脂等の封止材38によって封止して、電界効果型分子デバイス21を完成した。

このようにして作製された電界効果型分子デバイス21の制御電界印加用の電極31及び36に加える電圧をオン、オフして、くし型電極33と34との間のビラディエノン2の導電率を交流バイアス電圧で測定すると、電界オフ時には高い電流量を示すが、電界印加によって電流量が2段階に低下する変調作用が観測された。

図7は、このようにして作製された電界効果型分子デバイス21の制御電界印加用の電極31及び36間に、直流電界を印加し、その際のくし型電極33と34との間の電流値を測定した結果を、印加電圧の大きさに対して示したグラフである。

これによれば、印加電圧から見ると、全体は3つの領域に分類できる。図7中には、それぞれの領域に対して、電極31及び36の間でのビラディエノン2の構造図を模式的に付加して示した。即ち、印加電圧がオフの領域Iのときには、比較的高い電流値、即ち、低抵抗性を示し、印加電圧が $40\text{ }\mu\text{V}/\mu\text{m}$ の領域IIでは、第1の構造変化を起こして、中程度の抵抗値を示し、更に印加電圧が $2\text{mV}/\mu\text{m}$ の領域IIIのときには、第2の構造変化を起こして、比較的低い電流値、即ち、高抵抗性を示した。この場合、オン／オフ比は >100 と非常に良好であった。

したがって、構造の安定状態は少なくとも3種類は存在することになり、この多値メモリ性を応用することができる。

また、この電流量測定と同時に、くし型電極33と34との間の誘電率測定も行った。図8の結果は、電流量変化に伴って、誘電率が変化しており、図7に示した抵抗変化が誘電率変化に誘発されているというメカニズムを証明するものである。

以上に述べたように、カラム状配列構造体を形成する円盤状に近い有機金属錯体分子1のコンフォメーションを電界の印加によって変化させて機能を発現する機能性分子素子を構成したので、電界を印加すると、有機金属錯体分子1の構造が変化する。即ち、誘電率の異方性が変化する。したがって、測定電極間の導電性をスイッチすることができる。その安定値は、2種類又は3種類又はそれ以上あり、その多値メモリ性を応用できる。

このような電界の作用機構は、電界によって機能性分子素子の電子状態を直接制御してその機能を変調しようとする従来の機能性分子素子、例えば電界効果トランジスタ等には見られなかったものである。このような新しい電界の作用機構に基づけば

、電気的特性を電界応答性良く制御できる機能性分子素子を構成することができる。

比較例1

実施例1において、ダイオード特性を観測するために、制御電界印加用の電極31及び36の間に電界を印加せず、くし型電極33と34との間に印加するバイアス電圧を増減させて、電流量を測定した。

図9に示すように、バイアス電界印加による変化は全く見られなかった。この結果は、ピラジエノン分子2が、非常に高い配向性を持っていることを示している。図7に示したように、トランジスタ特性を示すために制御電界印加用の電極31と36の間に印加される電界には、 $40\mu\text{V}$ という非常に低い電圧に対して、センシティブに反応するのに対し、くし型電極33と34との間の電界に対しては、全く応答しないからである。また、この結果は、印加電界の方向に対して構造変化しているという図1に示したような原理を裏付けるものである。

以上に述べた本発明の実施例1、2は、本発明を何ら限定するものではなく、本発明の主旨を逸脱しない範囲で適宜変更可能であることは言うまでもない。

本発明は、図面を参照して説明した上述の実施例に限定されるものではなく、添付の請求の範囲及びその主旨を逸脱することなく、様々な変更、置換又はその同等のものを行うことができることは当業者にとって明らかである。

産業上の利用可能性

[0006] 本発明に係る機能性分子素子は、電解効果型分子デバイス等の素子に用いられる。

請求の範囲

- [1] 1. 電界で誘起される分子構造変化によって誘電率異方性が変化する系を用いたことを特徴とする機能性分子素子。
- [2] 2. 誘電率異方性又は双極子モーメントを有しかつ電界の作用下で構造変化する、側鎖を有する有機分子と、金属イオンとの錯体からなる請求の範囲第1項記載の機能性分子素子。
- [3] 3. 前記側鎖が直鎖状をなし、ほぼ円盤状の前記有機分子に結合されている請求の範囲第2項記載の機能性分子素子。
- [4] 4. 前記側鎖を有する前記有機分子からなる有機金属錯体分子の液晶溶液が電界印加用の電極上で配向した状態で少なくとも対向電極間に配置され、この対向電極の少なくとも一方の電極から前記電界に対応した出力が取り出される請求の範囲第3項記載の機能性分子素子。
- [5] 5. 前記一対の対向電極間に、前記有機金属錯体分子がカラム状に配列したカラム状配列構造体を形成している請求の範囲第4項記載の機能性分子素子。
- [6] 6. 前記有機金属錯体分子に作用する前記電界の変化によって、前記有機金属錯体分子の構造が変化し、誘電率テンソルの主軸方向と前記一対の対向電極の形成面とがなす角度が変化する請求の範囲第4項記載の機能性分子素子。
- [7] 7. 前記電界印加用の第1の電極上に絶縁層が設けられ、この絶縁層上に互いに接触しないように第2の電極と第3の電極とが前記対向電極として形成され、少なくともこれらの第2の電極と第3の電極との間に前記カラム状配列構造体が配され、このカラム状配列構造体上に直接に若しくは絶縁層を介して前記電界印加用の第4の電極が設けられている請求の範囲第5項記載の機能性分子素子。

[[図1]]

FIG.1A

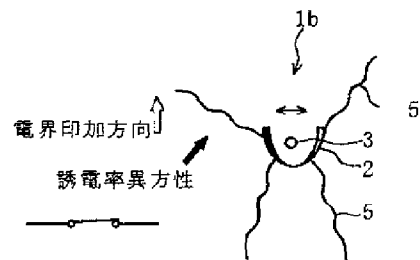
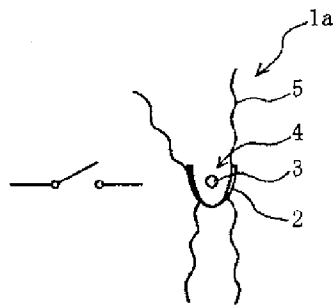


FIG.1B

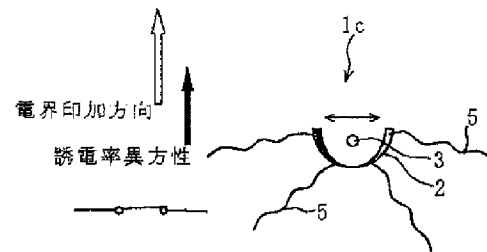
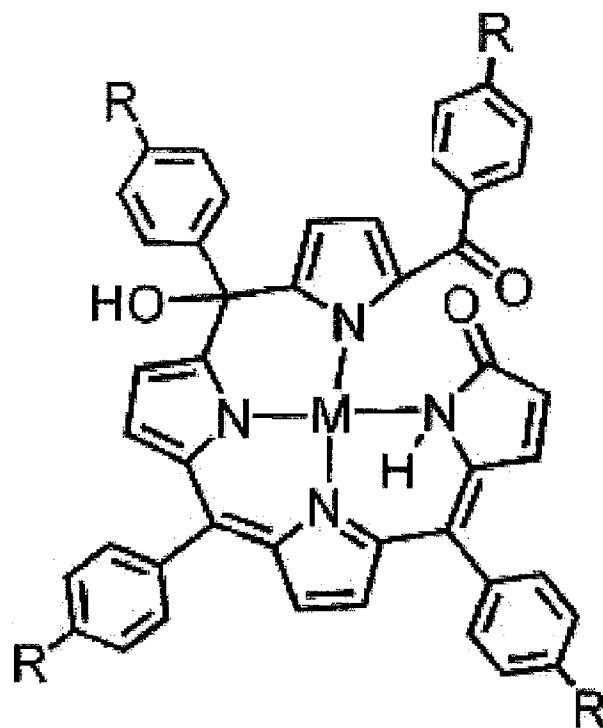


FIG.1C

[図2]



R:置換基、たとえば-C₁₀H₂₁

FIG.2

[図3]

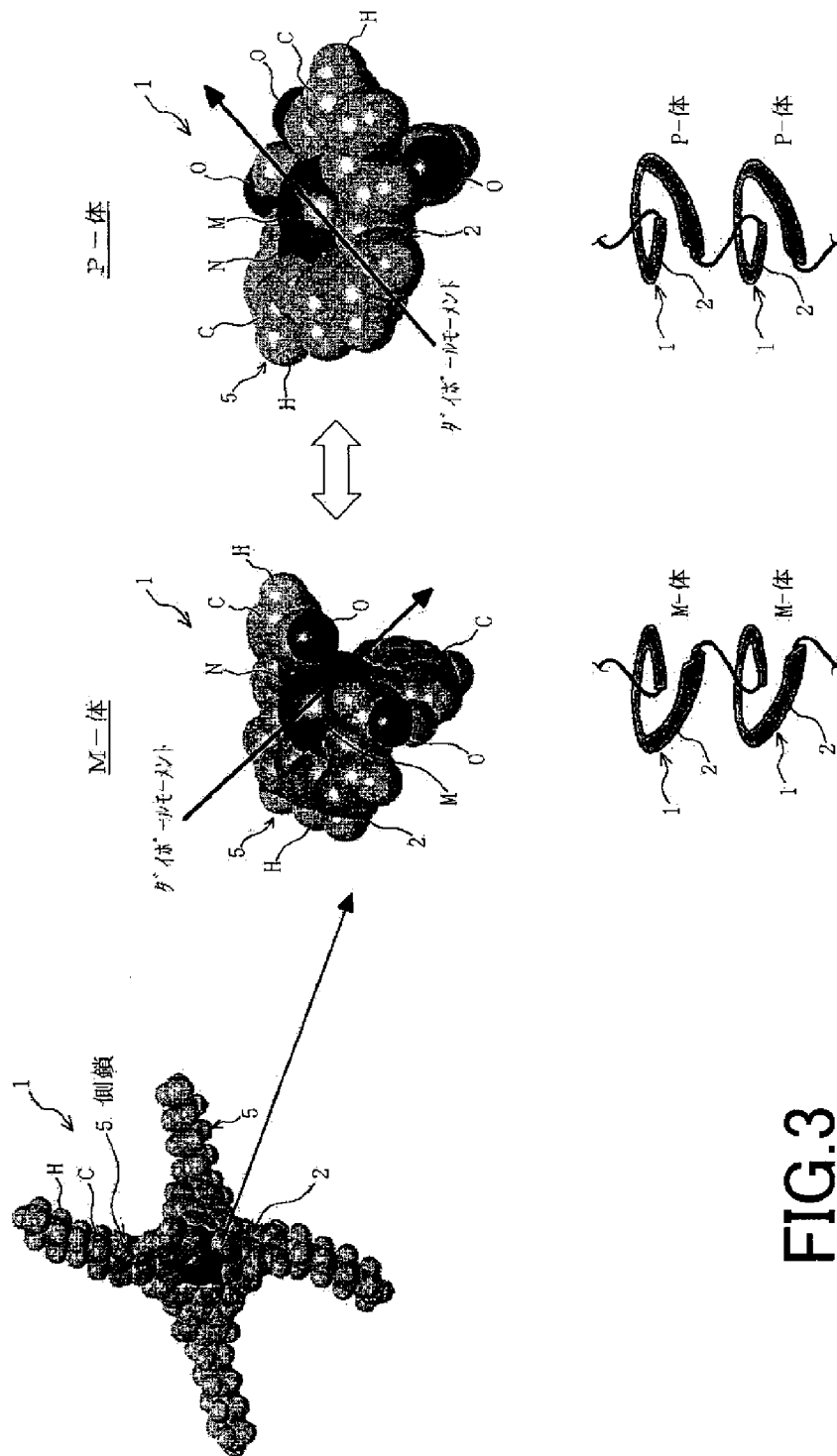


FIG.3

[図4]

FIG.4A

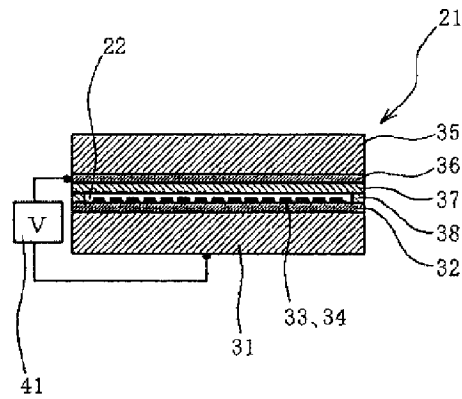
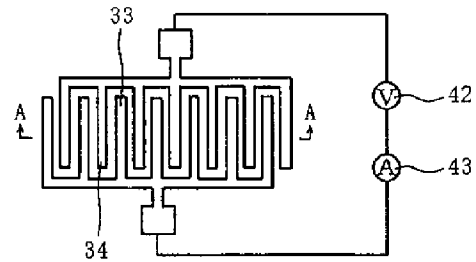
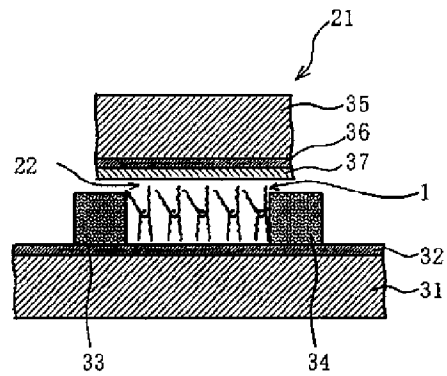


FIG.4B



[図5]

FIG.5



[図6]

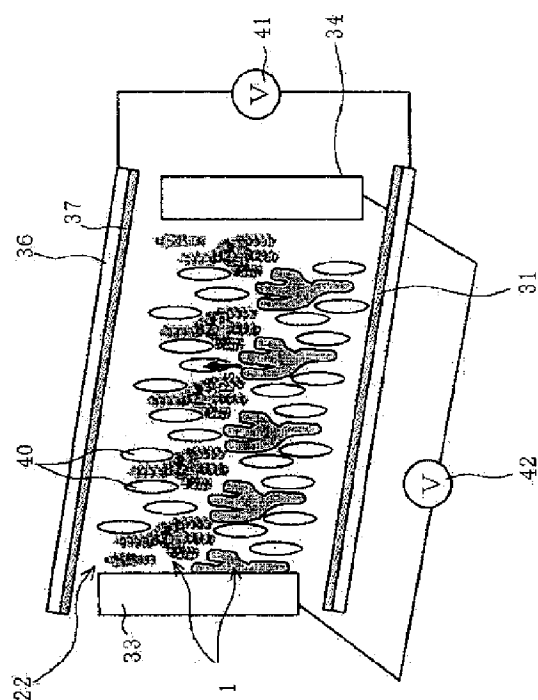


FIG. 6A

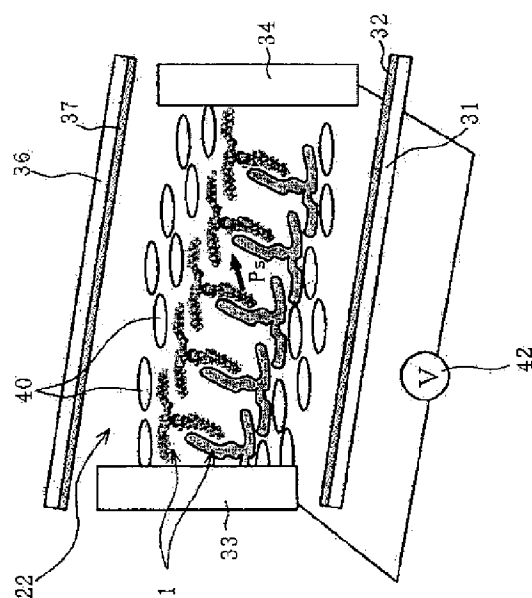


FIG. 6B

[図7]

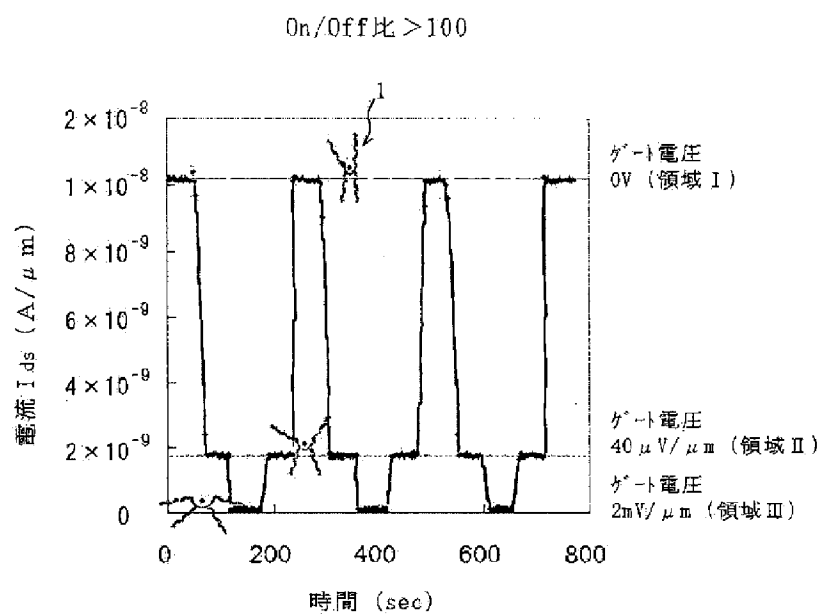


FIG.7

[図8]

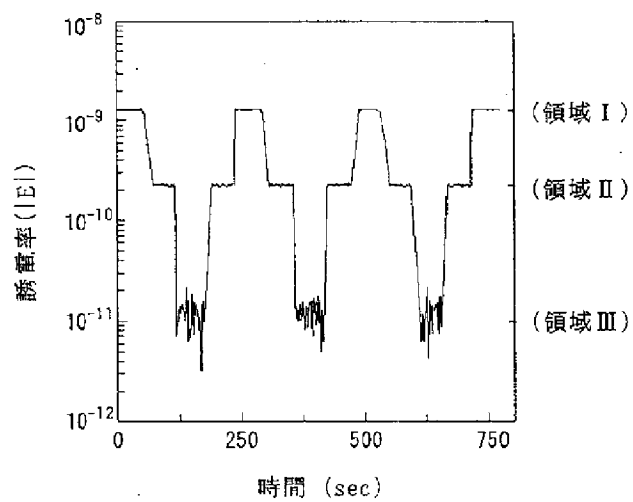


FIG.8

[図9]

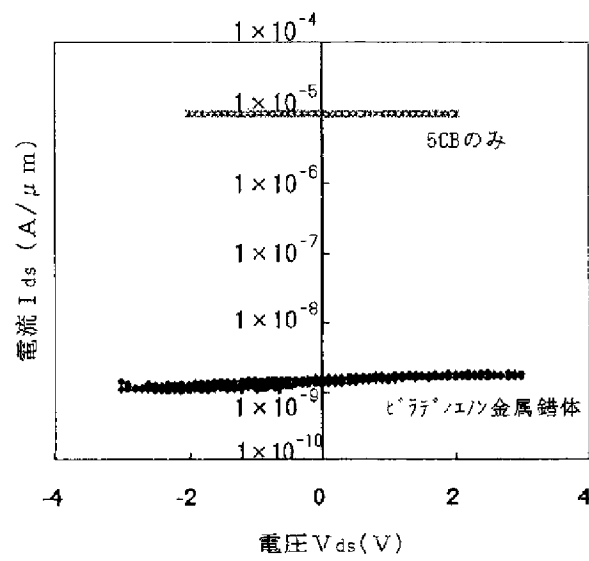


FIG.9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002084

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H01L51/00, B82B1/00, G02F1/137, H01L27/10, 29/06, 29/786

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01L51/00, B82B1/00, G02F1/137, H01L27/10, 29/06, 29/786

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2005 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2005 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2005 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP 2001-316354 A (Director General of National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 13 November, 2001 (13.11.01), Full text; all drawings & US 0044552 A | 1-7 |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 April, 2005 (22.04.05)

Date of mailing of the international search report

17 May, 2005 (17.05.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

<the subject to be searched>

The matter which is disclosed in the specification in the meaning of PCT Article 5 is only an element wherein a liquid crystalline solution of an organometallic complex molecule shown in Fig. 2 is arranged at least between opposed electrodes in a state in which the molecules are oriented on the electrode for applying an electric field, and wherein an output corresponding to the above electric field is taken out from at least one of the opposed electrodes, and therefore, claims 1 to 7 lack the support in the meaning of PCT Article 6. Accordingly, the search has been carried out with respect to the scope supported by and disclosed in the specification, that is, to "an element wherein a liquid crystalline solution of an organometallic complex molecule shown in Fig. 2 is arranged at least between opposed electrodes in a state in which the molecules are oriented on the electrode for applying an electric field, and wherein an output corresponding to the above electric field is taken out from at least one of the opposed electrodes".

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01L51/00, B82B1/00, G02F1/137, H01L27/10, 29/06, 29/786

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01L51/00, B82B1/00, G02F1/137, H01L27/10, 29/06, 29/786

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2005年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2005年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2005年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| A | JP 2001-316354 A (経済産業省産業技術総合研究所長) 2001.11.13, 全文、全図 & US 0044552 A | 1-7 |

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.04.2005

国際調査報告の発送日

17.5.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮崎 園子

電話番号 03-3581-1101 内線 3498

4 L

9277

＜調査の対象について＞

PCT 5 条の意味において明細書に開示されているのは、図 2 に記載された有機金属錯体分子の液晶溶液が電界印加用の電極上で配向した状態で少なくとも対向電極間に配置され、この対向電極の少なくとも一方の電極から前記電界に対応した出力が取り出される素子のみであり、クレーム 1－7 は、PCT 6 条の意味での裏付けを欠いている。よって、調査は、明細書に裏付けられ、開示されている範囲、すなわち「図 2 に記載された有機金属錯体分子の液晶溶液」が「電界印加用の電極上で配向した状態で少なくとも対向電極間に配置され、この対向電極の少なくとも一方の電極から前記電界に対応した出力が取り出される素子」について行った。